

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/32820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/12

24, 40764 Langenfeld (DE). SOLDANSKI, Heinz-Dieter
[DE/DE]; Neckarstrasse 64, 45219 Essen (DE). WENDT,
Heike [DE/DE]; Nosthoffenstrasse 25, 40589 Düsseldorf
(DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse
185, 40591 Düsseldorf (DE). HARDT, Thomas [DE/DE];
Hauerstrasse 22, 44795 Bochum (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10393

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
TR, UA, US, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2000 (21.10.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 52 383.5 30. Oktober 1999 (30.10.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LANGE, Ilona
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 9, 40764 Langenfeld (DE).
DITZE, Alexander [DE/DE]; Tönisstrasse 15, 40599
Düsseldorf (DE). GIES, Birgit [DE/DE]; Zum Bräuhaus

Partikel enthalten

A1

(54) Title: DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

WO 01/32820

(54) Bezeichnung: WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to detergents or cleaning agents that contain tensides and optionally other conventional ingredients as well as particles with a particle size of from 5 to 500 nm. The inventive detergents or cleaning agents impart to the surface to be cleaned temporary dirt-repellent properties.

WO 01/32820

(57) Zusammenfassung: Wasch- oder Reinigungsmittel, die Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe sowie Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthalten, verleihen einer zu reinigenden Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften.

Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile enthält, ein Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen, ein Klarspülmittel zum Einsatz bei der maschinellen Reinigung von Geschirr sowie ein Textilwaschmittel.

Das Reinigen von Substraten, d.h. sowohl von harten Oberflächen als auch von Textilien hat sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich eine große Bedeutung. Zum einen haben die Wasch- oder Reinigungsverfahren hygienische Gründe, vielfach sind es auch ästhetische Gründe. Die ästhetischen Gründe sind insbesondere bei lichtdurchlässigen oder glatten Oberflächen von Bedeutung. So verlieren „angestaubte“ Gläser einschließlich Fensterscheiben und auch Oberflächen aus Porzellan zumindest teilweise ihren Glanz.

Bei Beobachtungen in der Natur hat man festgestellt, daß Oberflächen von Pflanzen schmutzabweisende Eigenschaften besitzen, da sich auf diesen Oberflächen Schmutzpartikel nicht nachhaltig ablagern können. Derartige Oberflächen sind dazu in der Lage, sich durch Regen oder bewegtes Wasser zu reinigen. Diese Wirkung wird auf die sich auf der Oberfläche befindlichen Wachsschichten und insbesondere auf deren Oberflächenstruktur zurückgeführt.

Im europäischen Patent EP 0772 514 wird eine den Pflanzen nachgebildete selbstreinigende Oberfläche von Gegenständen offenbart, die eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 µm liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren und haltbar hydrophierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergentien ablösbar sind.

Die im Stand der Technik offenbarten Oberflächen weisen eine permanent vorliegende Oberfläche mit einer definierten Struktur auf. Diese Oberflächen sind im Bereich der

- 2 -

Wasch- oder Reinigungsmittel ungeeignet, da aufgrund der Vielzahl der zu reinigenden Oberflächen eine permanente Veränderung bereits im Herstellungsverfahren dieser Substrate berücksichtigt werden müßte.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- oder Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das geeignet ist, das zu reinigende Substrat temporär derart zu verändern, daß der Oberfläche des zu reinigenden Substrats temporär schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß einer Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden können, wenn einem Mittel, das neben Tensiden gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe enthält, Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm zugesetzt werden.

Temporäre Veränderung der Oberfläche im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Wirkung nach einigen, insbesondere bis zu 4 Wasch- oder Reinigungszyklen aufrechterhalten werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß es Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthält.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Partikeln handelt es sich vorzugsweise um wasserunlösliche bzw. nur wenig in Wasser lösliche Partikel, die nach dem Waschbeziehungsweise Reinigungsvorgang vorübergehend auf dem zu reinigenden Substrat verbleiben. Diese Partikel weisen erfindungsgemäß eine Teilchengröße von 5 bis 500 nm, vorzugsweise von 5 bis 250 nm, auf. Wegen der Teilchengröße werden diese Partikel auch als nanoskalige Partikel bezeichnet. Es können als Partikel beliebige unlösliche Feststoffe eingesetzt werden, die in der genannten Größenverteilung vorliegen. Beispiele für geeignete Partikel sind beliebige Fällungskieselsäuren, Aerogele, Xerogele, $Mg(OH)_2$, Böhmit ($Al(O)OH$, ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN, Hydroxylapatit, Bentonite, Hektorit, $SiO_2.CeO_2$, SnO_2 , $In_2O_3.SnO_2$, $NgAl_2O_4$, HfO_2 , Sole, wie SiO_2 -Sole, Al_2O_3 -Sole oder TiO_2 -Sole, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Der Gehalt dieser nanoskaligen Partikel in den erfindungsgemäßen Mitteln sollte so bemessen sein, daß die Oberfläche des zu reinigenden Substrats ausreichend bedeckt ist. Vorzugsweise enthalten die Mittel 0,01 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 0,1 Gew.-%, beispielsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, der nanoskaligen Partikel, bezogen auf das fertige Mittel.

Durch den Einsatz der nanoskaligen Partikel ist es möglich, die Benetzbarekeit der zu reinigenden Substrate deutlich zu verstärken. Es lassen sich vielfach Kontaktwinkel von 5° bis 20° erreichen, was bedeutet, daß ein Wasser- oder Öltropfen fast vollständig auf der Oberfläche spreitet.

Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da dadurch ein gleichmäßiges Ablaufen der Flüssigkeit vom benetzten Substrat gewährleistet ist und Rückstände sich nicht in den Tropfen anreichern können und nach dem Trocknen sichtbare Flecken bilden.

Eine weitere Verbesserung kann dadurch erreicht werden, daß die Oberfläche des nanoskaligen Partikels modifiziert wird. Dies kann beispielsweise durch übliche Komplexbildner erfolgen, wodurch die Ausfällung von Ca- bzw. Mg-Salzen verhindert werden kann. Diese Verbindungen können in einer solchen Menge aufgebracht werden, daß sie im fertigen Mittel in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 3,0 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere 4,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten sind. Üblicherweise befinden sie sich auf der Oberfläche der Partikel.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Die Phosphonate werden in einer solchen Menge auf die Oberfläche der Partikel aufgebracht, daß sie im fertigen Mittel in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1,0 Gew.-% enthalten sind.

Ferner können als Komplexbildner Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitritotriessigsäure (NTA) in Form der freien Säuren oder als Alkalimetallsalze und Derivate der voranstehenden sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Weitere geeignete Komplexbildner sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure oder Gluconsäure bzw. deren Salze, wobei Citronensäure oder Natriumcitrat besonders bevorzugt sind.

Die Modifikation der Oberfläche der Partikel kann beispielsweise durch einfaches Verrühren einer Suspension der Partikel mit dem Komplexbildner erfolgen; dieser zieht während des Verrührens auf die Oberfläche der Partikel auf.

Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß nicht die gesamte Menge an Komplexbildner, die in die Mittel eingearbeitet werden sollen, auf die nanoskaligen Partikel aufgebracht werden muß. Es ist auch möglich, diese Verbindungen ganz oder teilweise unmittelbar einzuarbeiten.

Eine weitere Steigerung der Benetzbarkeit läßt sich auch durch den Zusatz von Hydrophilierungsmittel erreichen. Beispiele für derartige Hydrophilierungsmittel sind ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether-Alkohole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, Glykole, Polyethylenglykole, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 100 und 100 000, insbesondere zwischen 200 und 10 000, und Polyole, wie Sorbitol und Mannitol, sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester, Polyvinylalkohole, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in flüssiger bis gelförmiger oder auch in fester Form vorliegen.

Liegen die Mittel in flüssiger bis gelförmiger Form vor, so handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen, die ggf. noch weitere, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sowie Verdickungsmittel enthalten. Zu den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zählen z. B. die oben als Hydrophilierungsmittel genannten Verbindungen. Die Herstellung von flüssigen bis gelförmigen Zubereitungen kann kontinuierlich oder batchweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile, ggf. bei erhöhter Temperatur erfolgen.

Zur Einstellung der Viskosität können einer flüssigen erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Geeignete Verdicker sind üblicherweise polymere Verbindungen. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, meist organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginat, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannibrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Xanthan, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen; beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kermehlether genannt.

Darüber hinaus können auch tensidische Verdicker eingesetzt werden, z. B. Alkylpolyglycoside, wie C₈₋₁₀-Alkylpolyglucosid (APG® 220, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH) ; C₁₂₋₁₄-Alkylpolyglucosid (APG® 600, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH).

Zu den in fester Form vorliegenden Mittel zählen z. B. Pulver, Kompaktate, wie Granulate und Formkörper (Tabletten). Die einzelnen Formen können nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Sprühtrocknung, Granulation und Verpressen.

Die erfindungsgemäß enthaltenen Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen, anionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren beliebigen Gemische.

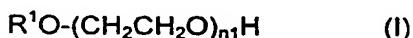
Die Tenside liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 35 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch

nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Besonders bevorzugte Beispiele nichtionische Tenside, die ein gutes Ablaufverhalten den Wasser auf harten Oberflächen bewirken sind die Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether, die ggf. endgruppeverschlossen sein können.

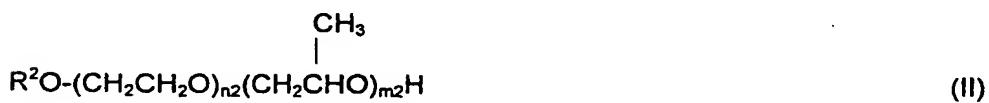
Beispiele für Fettalkoholpolyethylenglycolether sind solche mit der Formel (I)



in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und $n1$ für Zahlen von 1 bis 5 steht.

Die genannten Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid an technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-2 bzw. LS-4, Cognis Deutschland GmbH) oder Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid an C_{14/15}-Oxoalkohole (Dobanol® 45-4, Fa. Shell). Die Produkte können eine konventionelle oder auch eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Unter Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern sind nichtionische Tenside der Formel (II) zu verstehen,



- 8 -

in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n2 für Zahlen von 1 bis 0 und m2 für Zahlen von 1 bis 4 steht.

Auch diese Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an technischen C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol®LS-54, Cognis Deutschland GmbH), oder 6,4 Mol Ethylenoxid und 1,2 Mol Propylenoxid an technischen C_{10/14}-Kokosfettalkohol (Dehydol®LS-980, Fa. Cognis Deutschland GmbH).

Unter Mischethern sind endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether mit der Formel (III) zu verstehen



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n3 für Zahlen von 1 bis 10, m2 für 0 oder Zahlen von 1 bis 4 und R⁴ für einen Alkyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht.

Typische Beispiele sind Mischether der Formel (III), in der R³ für einen technischen C_{12/14}-Kokosalkylrest, n3 für 5 bzw. 10, m3 für 0 und R⁴ für eine Butylgruppe steht (Dehypón®LS-54 bzw. LS-104, Cognis Deutschland GmbH). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Unter Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



in der R⁵ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,
 R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,
 R⁷ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und
 n4 für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R⁵ und R⁷ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die insbesondere in festen Mitteln eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylerte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel V,



in der R⁸CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um

bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel VI,



in der R^{10} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^{11} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^{12} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{8-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation

gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkyrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte

Sulfosuccinate enthalten C₆₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere in pulverförmigen Mitteln und bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate.

Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolylate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethiconé bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylmidopropyldimethylamin, sind ebenfalls einsetzbar und zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucoquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt

der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

Als weitere bevorzugt eingesetzte und besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ zu nennen. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüberhinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und lässt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{108}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

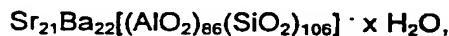
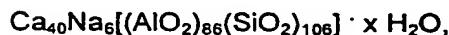
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“ alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens

besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% der Zeolithe Zeolithe vom Faujasit-Typ sind.

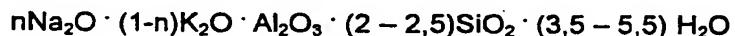
Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode:

Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriposphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendifphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kalumpolyphosphat ($KPO_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das

Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

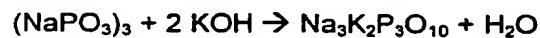
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 g/cm³ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 g/cm³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 g/cm³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 g/cm³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 g/cm³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygrokopisches Pulver mit der Dichte 2,33 g/cm³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in

Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygrokopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}-(\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O})_n-\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard

eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Es handelt sich hierbei größtenteils um dieselben Verbindungen, die bereits oben aufgeführt werden, wie Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Substanzen aufweisen, wie Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezame®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Persulfate und Mischsalze mit Persulfaten, wie die unter der Handelsbezeichnung CAROAT® erhältlichen Salze, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Diperdodecandisäure oder Phthaloiminopersäuren wie Phthaliminopercapronsäure. Vorzugsweise werden organische Persäuren, Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate, in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2

bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkyammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natrium-dodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoësäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril

(MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eignen sich sowohl zum Reinigen von harten Oberflächen einschließlich Geschirr sowie zum Waschen von Textilien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

Reinigen von harten Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung schließt das Reinigen aller im Haushalt und im gewerblichen Bereich vorkommenden Flächen einschließlich Fußböden, Wand- und Schrankflächen sowie Fenster ein. Ebenso ist auch das Reinigen von Geschirr mit umfaßt. Zum Reinigungsvorgang zählen auch Schritte zur Vor- und Nachbehandlung, wie ein Spülvorgang.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen 0,1 bis 20 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, 3 bis 45 Gew.-% Tenside, bis zu 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel (Hydrophilierungsmittel), ggf. Komplexbildner und Wasser.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält ein Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere zum Reinigen von Glas, 0,1 bis 20 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, bis zu 20 Gew.-% wasserlösliche organische

Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol oder Propanol, bis 10 Gew.-% zu organische Lösungsmittel, vorzugsweise Glykolether, 0,1 bis 3 Gew.-% nichtionische Tenside, 0,1 bis 3 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 2 Gew.-% Alkalisierungsmittel, vorzugsweise Ammoniak oder Amine, ggf. Duftstoffe und Wasser.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

Die Textilwaschmittel können in Abhängigkeit von ihrer speziellen Rezeptur zur Wäschevorbehandlung, zum Waschen und zur Nachbehandlung, d.h. als Weichspüler, etc. eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in fester Form vorliegt, 0,1 bis 35 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -silikat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Enzym.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in flüssiger Form vorliegt, 0,1 bis 32 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-%, bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem.

Beispiele**Beispiel 1: Glasreiniger**

A. Glasreinigerformulierungen mit den in Tabelle 1 dargestellten Komponenten wurden durch Vermischen der einzelnen Bestandteile hergestellt.

Tests:**A. Behandlung der Glasscheibe**

Die Formulierungen wurden auf eine Glasscheibe aufgerieben und mit Schmutzwasser (Dispersion aus Wasser und einem Standard-Teppichschmutz) besprüht. Der Test wurde im Vergleich mit einer unbehandelten Glasscheibe und einer Formulierung ohne Nanopartikel durchgeführt.

Ergebnis:

Die mit Nanopartikeln behandelte Oberfläche zeigte einen gleichmäßig ablaufenden Schmutzwasserfilm. Auf der unbehandelten Oberfläche bildeten sich große Tropfen, auf der mit dem Glasreiniger polierten Oberfläche verblieben ebenfalls Tropfen. Nach dem Antrocknen wurden die drei Glasscheiben erneut verglichen. Auf der mit Nanopartikeln behandelten Oberfläche zeigten sich keine Verunreinigungen, während man auf den anderen Oberflächen deutliche Schmutzrückstände als tropfenförmige Flecken erkennen konnte.

B. Methylenblau-Test:

Brauchwasser wurde mit Methylenblau angefärbt und auf wie in A vorbereitet Glasscheiben appliziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

C. Antifogging-Test

Eine wie in A mit der erfindungsgemäßen Formulierung behandelte Glasoberfläche und eine unbehandelte Glasoberfläche wurden über Wasserdampf gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

| | Beispiel | | | | | | | |
|-------------------|----------|---|---|---|---|---|---|---|
| Test-Methode | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Methylenblau-Test | 3 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| Antifogging-Test | 6 | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Bewertungskriterien:

Methylenblau-Test und Langzeit-Test:

- 1 = geschlossener Wasserfilm ohne Kantenflucht
- 2 = geschlossener Wasserfilm mit leichter Kantenflucht
- 3 = kein Hydrophilie-Effekt

Antifogging-Test

- 1 = kein Beschlagen der Scheiben
- 6 = vollkommenes Beschlagen der Scheiben

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß beim Methylenblau-Test sich auf den erfindungsgemäß behandelten Glasscheiben ein geschlossener Wasserfilm auf der Oberfläche bildete, während bei Vergleichsmustern (Beispiele 1 und 2) neben einer ausgeprägten Kantenflucht auch ein Tropfenmuster zu erkennen war. Beim Antifogging-Test ließ sich im Vergleich zu der unbehandelten Glasplatte kein Beschlagen der Glasscheibe erkennen.

Insgesamt zeigen die erfindungsgemäßen Formulierungen, die Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthalten, bessere Benetzungseigenschaften als die Formulierungen ohne derartige Partikel.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthält.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel eine Teilchengröße von 5 bis 250 nm aufweisen.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel ausgewählt sind aus beliebigen Fällungskieselsäuren, Aerogelen, Xerogelen, Mg(OH)₂, Böhmit (Al(O)OH, ZrO₂, ZnO, CeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, TiN, Hydroxylapatit, Bentonite, Hektorit, SiO₂.CeO₂, SnO₂, In₂O₃.SnO₂, NgAl₂O₄, HfO₂, Solen, wie SiO₂-Solen, Al₂O₃-Solen oder TiO₂-Solen, sowie Gemischen der voranstehenden.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel 0,01 bis 35 Gew.-% der Partikel, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberflächen der Partikel modifiziert werden mit Komplexbildnern ausgewählt aus den Phosphonaten, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze vorliegen, Schwermetallkomplexbildnern, wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitritoliessigsäure in Form der freien Säuren oder als Alkalimetallsalze, deren Derivaten, Alkalimetallsalzen von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten, sowie niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure oder Gluconsäure bzw. deren Salzen.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolkolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolkolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolkolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether-Alkohole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, Glykole und Polyole sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester und beliebigen Gemischen der voranstehenden enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in flüssiger bis gelförmiger oder in fester Form, insbesondere als Pulver oder Kompaktate, wie Tabletten, vorliegen.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside ausgewählt sind aus den nichionischen, anionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren beliebige Gemische.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Gerüststoffe ausgewählt aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate, Carbonate, organischen Builder und Cobuilder und Phosphate enthalten sind.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien,

Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische enthalten sind.

11. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.
12. Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/10393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06) claim 1; examples --- | 1-4,7-11 |
| X | FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 July 1996 (1996-07-26) claims 1,5; examples --- | 1-4,7, 10,12 |
| X | US 5 364 550 A (MANZO ROBERT P ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) claims; examples --- | 1,4, 6-10,12 |
| X | EP 0 407 187 A (UNILEVER) 9 January 1991 (1991-01-09) page 4, line 5 - line 33; claims; examples --- | 1-4,7-9, 11 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2001

Date of mailing of the international search report

14/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gritter, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International Application No PCT/EP 00/10393 |
|---|

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 814 592 A (BOUTIQUE JEAN-POL ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) claims --- | 1-4, 7-10,12 |
| X | US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11 May 1976 (1976-05-11) column 1, line 8 - line 12; claims --- | 1,2,6-8, 12 |
| X | JP 08 151597 A (LION CORP) 11 June 1996 (1996-06-11) examples --- | 1-4,6-8, 11,12 |
| P,A | WO 99 61244 A (NANOGRAM CORP) 2 December 1999 (1999-12-02) page 19, line 32 -page 20, line 17; claim 1 ----- | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/10393

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| US 4968445 | A 06-11-1990 | AT 240688 A, B AU 2274688 A AU 616206 B AU 2446888 A BE 1002929 A BR 8805014 A CA 1318214 A CA 1317846 A CH 677931 A DE 3833378 A DK 545188 A DK 605388 A EP 0314050 A ES 2010379 A FI 884463 A FI 884992 A FR 2621046 A GB 2210382 A, B GR 88100646 A, B IL 87842 A IL 88168 A IT 1224540 B JP 1132696 A JP 1163300 A LU 87356 A MX 169908 B MX 169812 B NL 8802359 A NO 884301 A, B, NO 884828 A NZ 226289 A NZ 226711 A PT 88598 A, B PT 88884 B SE 8803411 A US 4970016 A US 5089161 A US 5219486 A US 5232621 A ZA 8807068 A ZA 8808076 A BR 8805624 A | | 15-08-1993 06-04-1989 24-10-1991 04-05-1989 27-08-1991 09-05-1989 25-05-1993 18-05-1993 15-07-1991 03-05-1989 30-03-1989 01-05-1989 03-05-1989 01-11-1989 30-03-1989 01-05-1989 31-03-1989 07-06-1989 22-06-1989 25-05-1992 25-05-1992 04-10-1990 25-05-1989 27-06-1989 06-04-1989 30-07-1993 27-07-1993 17-04-1989 30-03-1989 02-05-1989 26-09-1990 26-02-1991 01-10-1988 29-01-1993 30-03-1989 13-11-1990 18-02-1992 15-06-1993 03-08-1993 30-05-1990 27-06-1990 18-07-1989 |
| FR 2729673 | A 26-07-1996 | AU 4543796 A WO 9623051 A | | 14-08-1996 01-08-1996 |
| US 5364550 | A 15-11-1994 | CA 2111392 A | | 17-06-1994 |
| EP 0407187 | A 09-01-1991 | AU 637383 B AU 5874490 A CA 2020647 A JP 3074498 A ZA 9005321 A | | 27-05-1993 10-01-1991 08-01-1991 29-03-1991 25-03-1992 |
| US 5814592 | A 29-09-1998 | BR 9710813 A CA 2258545 A EP 0907715 A JP 11514029 T | | 17-08-1999 08-01-1998 14-04-1999 30-11-1999 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/10393

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| US 5814592 A | | WO | 9800517 A | 08-01-1998 |
| US 3956162 A | 11-05-1976 | CA | 1023636 A | 03-01-1978 |
| | | DE | 2428032 A | 02-01-1975 |
| | | FR | 2233396 A | 10-01-1975 |
| | | GB | 1459342 A | 22-12-1976 |
| | | JP | 991278 C | 27-03-1980 |
| | | JP | 50036507 A | 05-04-1975 |
| | | JP | 54027002 B | 07-09-1979 |
| JP 08151597 A | 11-06-1996 | NONE | | |
| WO 9961244 A | 02-12-1999 | NONE | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10393

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6. November 1990 (1990-11-06) Anspruch 1; Beispiele --- | 1-4,7-11 |
| X | FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26. Juli 1996 (1996-07-26) Ansprüche 1,5; Beispiele --- | 1-4,7, 10,12 |
| X | US 5 364 550 A (MANZO ROBERT P ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) Ansprüche; Beispiele --- | 1,4, 6-10,12 |
| X | EP 0 407 187 A (UNILEVER) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiele --- | 1-4,7-9, 11 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'S' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. März 2001

14/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10393

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 814 592 A (BOUTIQUE JEAN-POL ET AL) 29. September 1998 (1998-09-29) Ansprüche ---- | 1-4, 7-10,12 |
| X | US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11. Mai 1976 (1976-05-11) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 12; Ansprüche ---- | 1,2,6-8, 12 |
| X | JP 08 151597 A (LION CORP) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Beispiele ---- | 1-4,6-8, 11,12 |
| P,A | WO 99 61244 A (NANOGRAM CORP) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 19, Zeile 32 -Seite 20, Zeile 17; Anspruch 1 ----- | 1-4 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/10393

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--|
| US 4968445 | A | 06-11-1990 | AT 240688 A, B AU 2274688 A AU 616206 B AU 2446888 A BE 1002929 A BR 8805014 A CA 1318214 A CA 1317846 A CH 677931 A DE 3833378 A DK 545188 A DK 605388 A EP 0314050 A ES 2010379 A FI 884463 A FI 884992 A FR 2621046 A GB 2210382 A, B GR 88100646 A, B IL 87842 A IL 88168 A IT 1224540 B JP 1132696 A JP 1163300 A LU 87356 A MX 169908 B MX 169812 B NL 8802359 A NO 884301 A, B, NO 884828 A NZ 226289 A NZ 226711 A PT 88598 A, B PT 88884 B SE 8803411 A US 4970016 A US 5089161 A US 5219486 A US 5232621 A ZA 8807068 A ZA 8808076 A BR 8805624 A | 15-08-1993 06-04-1989 24-10-1991 04-05-1989 27-08-1991 09-05-1989 25-05-1993 18-05-1993 15-07-1991 03-05-1989 30-03-1989 01-05-1989 03-05-1989 01-11-1989 30-03-1989 01-05-1989 31-03-1989 07-06-1989 22-06-1989 25-05-1992 25-05-1992 04-10-1990 25-05-1989 27-06-1989 06-04-1989 30-07-1993 27-07-1993 17-04-1989 30-03-1989 02-05-1989 26-09-1990 26-02-1991 01-10-1988 29-01-1993 30-03-1989 13-11-1990 18-02-1992 15-06-1993 03-08-1993 30-05-1990 27-06-1990 18-07-1989 |
| FR 2729673 | A | 26-07-1996 | AU 4543796 A WO 9623051 A | 14-08-1996 01-08-1996 |
| US 5364550 | A | 15-11-1994 | CA 2111392 A | 17-06-1994 |
| EP 0407187 | A | 09-01-1991 | AU 637383 B AU 5874490 A CA 2020647 A JP 3074498 A ZA 9005321 A | 27-05-1993 10-01-1991 08-01-1991 29-03-1991 25-03-1992 |
| US 5814592 | A | 29-09-1998 | BR 9710813 A CA 2258545 A EP 0907715 A JP 11514029 T | 17-08-1999 08-01-1998 14-04-1999 30-11-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10393

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 5814592 A | | WO | 9800517 A | 08-01-1998 |
| US 3956162 A | 11-05-1976 | CA | 1023636 A | 03-01-1978 |
| | | DE | 2428032 A | 02-01-1975 |
| | | FR | 2233396 A | 10-01-1975 |
| | | GB | 1459342 A | 22-12-1976 |
| | | JP | 991278 C | 27-03-1980 |
| | | JP | 50036507 A | 05-04-1975 |
| | | JP | 54027002 B | 07-09-1979 |
| JP 08151597 A | 11-06-1996 | KEINE | | |
| WO 9961244 A | 02-12-1999 | KEINE | | |